

JP2820277B2

1998-11-5

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

特許公報(B2)

(11)【特許番号】

第2820277号

(45)【発行日】

平成10年(1998)11月5日

(43)【公開日】

平成3年(1991)3月26日

Filing

(24)【登録日】

平成10年(1998)8月28日

(21)【出願番号】

特願平1-206917

(22)【出願日】

平成1年(1989)8月11日

【審査請求日】

平成8年(1996)7月18日

Public Availability

(45)【発行日】

平成10年(1998)11月5日

(43)【公開日】

平成3年(1991)3月26日

Technical

(54)【発明の名称】

蛍光体

(51)【国際特許分類第6版】

C09K 11/06

C08G 64/06

64/10

65/40

【FI】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

28th 20277*

(45) [Issue Date]

1998 (1998) November 5*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1991 (1991) March 26*

(24) [Registration Date]

1998 (1998) August 28*

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 1- 206917

(22) [Application Date]

1989 (1989) August 11*

[Date of Request for Examination]

1996 (1996) July 18*

(45) [Issue Date]

1998 (1998) November 5*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1991 (1991) March 26*

(54) [Title of Invention]

PHOSPHOR

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C09K 11/06

C08G 64/06

64/10

65/40

[FI]

JP2820277B2

1998-11-5

C09K 11/06 Z

C09K 11/06 Z

C08G 64/06

C08G 64/06

64/10

64/10

65/40

65/40

【請求項の数】

[Number of Claims]

1

1

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

10

10

(65)【公開番号】

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

特開平3-70790

Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 70790

Parties

Assignees

(73)【特許権者】

(73) [Patent Rights Holder]

【識別番号】

[Identification Number]

999999999

999999999

【氏名又は名称】

[Name]

出光興産株式会社

IDEMITSU KOSAN CO. LTD. (DB 69-054-8839)

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 3-1-1

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

高橋 堅吉

Takahashi **

【住所又は居所】

[Address]

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

Chiba Prefecture Kimitsu-gun Sodegaura-cho Kamiizumi No.1280 Idemitsu Kosan Co. Ltd. (DB 69-054-8839) *

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

穂高 哲夫

Hotaka Tetsuo

【審査官】

[Examiner]

山田 泰之

Yamada Yasuyuki

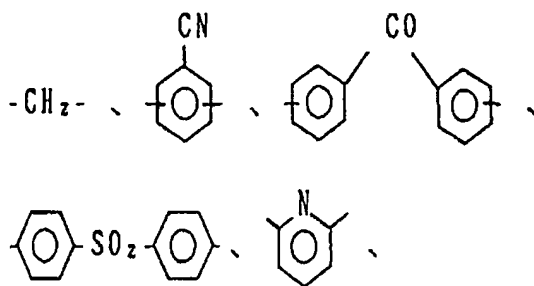
Claims

(57)【特許請求の範囲】

(57)[Claim(s)]

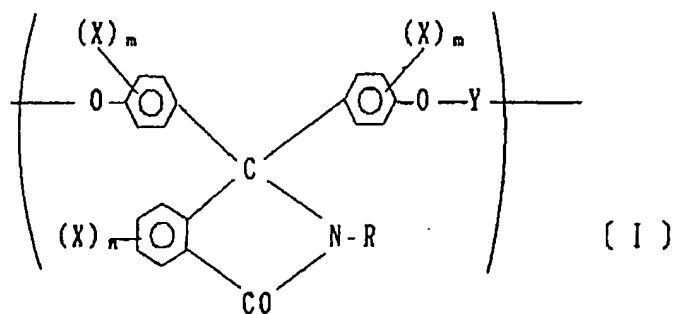
【請求項 1】

下記一般式〔1〕で表される繰り返し単位を有する重合体からなる蛍光体〔式中、R は炭素数 1~10 のアルキル基(ハロゲン原子又は水酸基で置換されているものも含む)、炭素数 6~12 の芳香族基(ハロゲン原子、炭素数 1~4 のアルキル基で置換されているものも含む)又は炭素数 3~8 の環状脂肪族基であり、X は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~10 のアルキル基(水酸基で置換されているものも含む)、炭素数 6~10 の芳香族基(ハロゲン原子、炭素数 1~4 のアルキル基で置換されているものも含む)又は炭素数 3~8 の環状脂肪族基であり、Y は]



-CO-であり、m 及び n はそれぞれ 0~4 の整数である。

〕。



[Claim 1]

phosphor which consists of polymer which possesses repeat unit which is displayed with below-mentioned General Formula [1] {In Formula, as for R alkyl group of carbon number 1~10 (Also those which are substituted with halogen atom or hydroxy group include.), aromatic group of carbon number 6~12 (Also those which are substituted with alkyl group of halogen atom, carbon number 1~4 include.) or with cycloaliphatic group of carbon number 3~8, as for X alkyl group of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~10 (Also those which are substituted with hydroxy group include.), aromatic group of carbon number 6~10 (Also those which are substituted with alkyl group of halogen atom, carbon number 1~4 include.) or with cycloaliphatic group of carbon number 3~8, as for Y }

With -CO-, m and n is integer 0 - 4 respectively.

).

Specification

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は光学材料、表示装飾材料、夜間標識材料、装飾材料、紫外線吸収材料、農業用資材などに用いられる耐熱性に優れ、ブリードすることがない蛍光体に関する。

[Description of the Invention]

〔Industrial Area of Application 〕

As for this invention it is superior in heat resistance which is used for optical material, indicator decoration charge, night time label charge, decoration charge, ultraviolet light absorbant charge and agricultural material etc, it regards phosphor which is not times when the bleed is done.

〔従来の技術〕

従来の蛍光体としては、低分子有機蛍光体を樹脂にブレンドした蛍光性樹脂組成物からなる蛍光体知られている。

また、樹脂をフルオレセインやローダミン B 等の低分子有機蛍光染料を用いて染色し、得られた樹脂を粉碎し、粉碎物を樹脂にブレンドして得られる蛍光体がある。

しかし、これらの蛍光体では製造工程が煩雑であったり、低分子蛍光体のブリードによる離脱が起こる等の欠点を有する。

特開昭 49-62589 号公報にはビニル系重合体に側鎖としてアミド結合を介してビニルフルオレセイン残基を導入した高分子蛍光体が提案されている。

しかし、この蛍光体の製造は工程が煩雑であり、この蛍光体は耐熱性が低い。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記事情に基づいてなされたものであり、耐熱性に優れ、ブリードが無く、紫外線照射により蛍光を発する蛍光体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定な二価フェノールを原料として得られた蛍光体が耐熱性に優れ、ブリードが無いことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式〔I〕で表される繰り返し単位を有する重合体からなる蛍光体〔式中、R は炭素数 1~10 のアルキル基(ハロゲン原子又は水酸基で置換されているものも含む)、炭素数 6~12 の芳香族基(ハロゲン原子、炭素数 1~4 のアルキル基で置換されているものも含む)又は炭素数 3~8 の環状脂肪族基であり、X は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~10 のアルキル基(水酸基で置換されているものも含む)、炭素数 6~10 の芳香族基(ハロゲン原子、炭素数 1~4 のアルキル基で置換されているものも含む)又は炭素数 3~8 の環状脂肪族基であり、Y は〕

phosphor which is not times when the bleed it does.

〔Prior Art〕

As conventional phosphor, phosphor which consists of fluorescence resin composition which blended to resin has been known low molecular weight organic phosphor.

In addition, you dye resin making use of fluorescein and Rhodamine B or other low molecular weight organic fluorescent dye, powder fragment you do resin which is acquired, milled product blending to resin, there is a phosphor which is acquired.

But, with these phosphor production step being troublesome, it possesses the or other deficiency where separation happens with bleed of low molecular weight phosphor.

Through amide bond to vinyl polymer in Japan Unexamined Patent Publication Showa 49-62589 disclosure as side chain, polymer phosphor which introduces vinyl fluorescein residue is proposed.

But, as for production of this phosphor step being troublesome, as for this phosphor heat resistance is low.

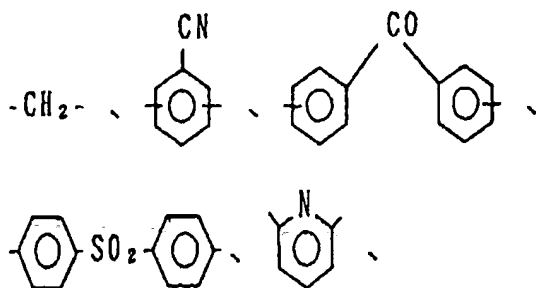
〔Problems That Invention Seeks to Solve〕

As for this invention, being something which it is possible on basis of aforementioned situation, it is superior in heat resistance, there is not a bleed, it designates that phosphor which gives out fluorescence with the ultraviolet light illumination is offered as objective.

{means in order to solve problem }

You discovered fact that as for these inventors in order to solve the aforementioned problem result of diligent research, phosphor which acquires the specific bivalent phenol as starting material is superior in heat resistance, is not the bleed, this invention you reached to completion on basis of this knowledge.

As for namely, this invention, phosphor which consists of polymer which possesses repeat unit which is displayed with below-mentioned General Formula [1] {In Formula, as for R alkyl group of carbon number 1~10 (Also those which are substituted with halogen atom or hydroxy group include.), aromatic group of carbon number 6~12 (Also those which are substituted with alkyl group of halogen atom, carbon number 1~4 include.) or with cycloaliphatic group of carbon number 3~8, as for X alkyl group of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~10 (Also those which are substituted with hydroxy group include.), aromatic group of carbon number 6~10 (Also those which are substituted with alkyl group of halogen atom, carbon number 1~4 include.) or with cycloaliphatic group of carbon number 3~8, as for Y }

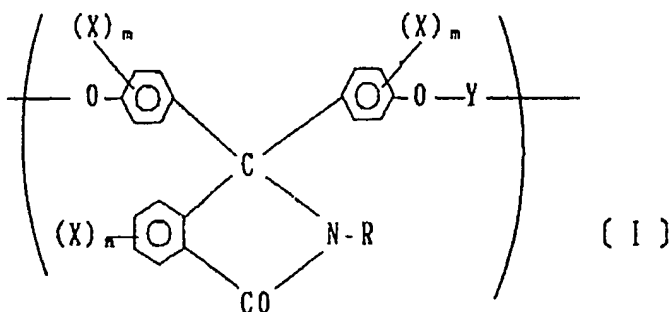


$-\text{CO}-$ であり、 m 及び n はそれぞれ 0-4 の整数である。

With $-\text{CO}-$, m and n is integer 0 - 4 respectively.

を提供するものである。

) It is something which is offered.



本発明の蛍光体は、上記の一般式(I)で表される繰り返し単位を有する重合体からなるが、この重合体は、耐熱性の点から、通常ジクロルメタンを溶媒とする0.2g/dl濃度の溶液の25 deg Cにおける還元粘度が0.2dl/g以上であることが好ましい。

phosphor of this invention consists of polymer which possesses repeat unit which is displayed with above-mentioned General Formula [1], but as for the this polymer, from point of heat resistance, it is desirable for reduced viscosity in 25 deg C of solution of 0.2 g/dl concentration which usually designate dichloromethane as solvent to be 0.2 dl/g or greater.

この重合体は例えば、二価フェノールとジハロゲン化合物からなるモノマーを、好ましくは溶媒中、アルカリ金属化合物の存在下で反応させ、次いで重合反応させた後、貧溶媒に再沈し、後処理して乾燥させることにより好適に得ることができる。

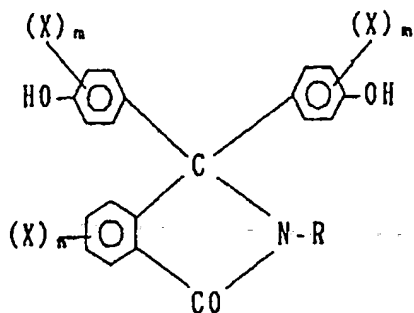
monomer which consists of for example bivalent phenol and dihalide compound, reacting in the preferably solvent and under existing of alkali metal compound, after polymerization reaction, reprecipitation it does this polymer next in poor solvent, post-treatment does and it can acquire ideally by drying.

本発明で用いられる二価フェノールとしては、下記一般式(II)で表される構造を有する二価フェノールが必須であるが、他の二価フェノールとの併用も可能である。

bivalent phenol which possesses structure which is displayed with the below-mentioned General Formula [II] as bivalent phenol which is used with this invention, is necessary, but also combined use with other bivalent phenol is possible.

ここで式(II)中、 R 、 X 、 m 及び n は式(I)に記載したものと同一である。

In Formula [II], R , X , m and n is same as those which are stated in Formula [1] here.



(II)

コポリマー中の他の二価フェノール単位の割合は、上記一般式〔II〕で表される構造を有する二価フェノールに対して 0-90 モル%とするのが好ましい。

上記一般式〔II〕で表される構造を有する二価フェノールの具体例としては、例えば 2-メチル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-エチル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-プロピル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-ブチル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-シクロヘキシル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-メチル-3,3-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-メチル-3,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-メチル-3,3-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-メチル-3,3-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-イソプロピル)フタルイミジンなどが挙げられる。

併用可能な他の二価フェノールの具体例としては、例えば 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

本発明で用いられるジハロゲン化物としては、上記二価フェノールのアルカリ金属塩と反応するものであれば特に限定されない。

具体的には、例えば、2,6-ジクロロピリジン、2,6-ジフルオロピリジン等の 2,6-ジハロゲノピリジン、塩化メチレン、臭化メチレン等のメチレンジハライド、2,4-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル等のジハロゲノベンゾニトリル、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン等のジハロゲノジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等の 4,4'-ジハロゲノベンゾフェノン、ホスゲンなどが好適に用いられる。

As for ratio of other bivalent phenol unit in copolymer, it is desirable to make 0 - 90 mole %, vis-a-vis bivalent phenol which possesses structure which is displayed with above-mentioned General Formula [II].

for example 2- methyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin], 2 -ethyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin], 2 -propyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin], 2 -butyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin], 2-phenyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin], 2 -cyclohexyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin], 2 -methyl -3, 3- bis (2 -methyl -4- hydroxyphenyl) [futaruimijin], 2 -methyl -3, 3- bis (3 -methyl -4- hydroxyphenyl) [futaruimijin], 2 -methyl -3, 3- bis (3 and 5 -dibromo -4- hydroxyphenyl) [futaruimijin], 2 -methyl -3, 3- bis you can list (2 -methyl -4- hydroxy -5-isopropyl) [futaruimijin] etc as embodiment of bivalent phenol which possesses structure which is displayed with above-mentioned General Formula [II].

As embodiment of combinable other bivalent phenol, you can list for example 2, 2- bis (4 -hydroxyphenyl) propane, 2, 2- bis (3 -phenyl -4- hydroxyphenyl) propane etc.

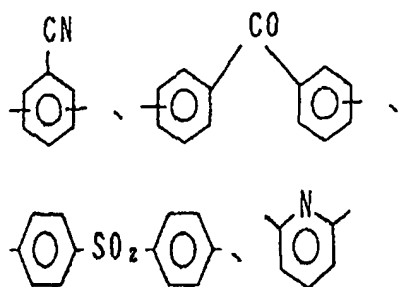
If it is something which reacts with alkali metal salt of above-mentioned bivalent phenol as dihalide compound which is used with this invention, especially it is not limited.

Concretely, it can use for ideal for example 2, 6-dichloropyridine, 2, 6-difluoro pyridine or other 2, 6-di halogeno pyridine, methylene chloride, methylene bromide or other methylene dihalide, 2, 4- dichloro benzonitrile, 2, 6-dichloro benzonitrile, 2, 6-difluoro benzonitrile or other di halogeno benzonitrile, 4, 4'-dichlorodiphenylsulfone, 4, 4'-difluoro diphenylsulfone or other di halogeno diphenylsulfone, 4, 4'-difluoro benzophenone, 4, 4'-dichloro benzophenone or other 4, 4'-di halogeno benzophenone, phosgene etc.

反応には 2 種以上の二価フェノール又は 2 種以上のジハロゲン化物を混合して用いてもよい。

また、本発明において用いられる溶媒としては、上記モノマーを溶解すればよく特に限定されない。

例えば、前記一般式[1]における Y が $-CH_2-$ 、



であるポリエーテル系重合体の場合には、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド等が用いられる。

これらの溶媒には、水との共沸溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素を混合して使用することができる。

特にトルエンが好ましく用いられる。

また、前記一般式[1]における Y が $-CO-$ であるポリカーボネート系重合体の場合には、塩化メチレンが好ましい。

また、アルカリ金属化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、炭酸水素カリウム等の炭酸水素塩などが用いられる。

本発明の蛍光体は通常以下の方法で好適に得られる。

上記ポリエーテル系重合体の場合には、先ず、前記二価フェノール、ジハロゲン化物、アルカリ金属化合物及び溶媒を混合し、トルエン等を添加した後昇温し、反応させる。

この場合、二価フェノールに対するジハロゲン化物のモル比は好ましくは、0.9~1.1 とする。

ただし、前記一般式[1]における Y が $-CH_2-$ の場合には、モル比を 0.9~2.5 とすることが好ましい。

Mixing bivalent phenol of 2 kinds or more or dihalide compound of 2 kinds or more to reaction, it is possible to use.

In addition, regarding to this invention, if it melts above-mentioned monomer as solvent which is used, especially it is not limited well.

Y in for example aforementioned General Formula [1] $-CH_2-$,

So in case of polyether type polymer which is, it can use N-methyl pyrrolidone, N-ethyl pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, dimethylacetamide, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, sulfolane, dimethyl sulfoxide, hexamethyl phosphoramide etc.

Mixing azeotropic boiling solvent, for example benzene, toluene, xylene, ethyl benzene, chlorobenzene, dichlorobenzene or other aromatic hydrocarbon of water, you can use for these solvent.

Especially, it can use toluene desirably.

In addition, when Y in aforementioned General Formula [1] $-CO-$ it is a polycarbonate-based polymer which is, methylene chloride is desirable.

In addition, it can use sodium hydroxide, potassium hydroxide or other hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate or other carbonate, potassium hydrogen carbonate or other bicarbonate etc as alkali metal compound.

phosphor of this invention is acquired to ideal usually with method below.

In case of above-mentioned polyether type polymer, first, it mixes the aforementioned bivalent phenol, dihalide compound, alkali metal compound and solvent, after adding toluene etc, the temperature rise it does, reacts.

In case of this, mole ratio of dihalide compound for bivalent phenol makes the preferably, 0.9~1.1.

However, when Y in aforementioned General Formula [1] $-CH_2-$ is, it is desirable to designate mole ratio as 0.9 - 2.5.

モル比がこの範囲外となると高分子量化が困難となることもある。

また、二価フェノールに対するアルカリ金属化合物のモル比は好ましくは 1.0~2.5 とする。

アルカリ金属化合物が過剰であるとポリマーの分解などの副反応が起こることがある。

さらに反応物の溶媒に対する濃度は 0.1~2.0 モル/l とすることが好ましい。

反応温度は、通常 150~250 deg C、好ましくは 190~210 deg C の範囲で、通常 0.1~24 時間、好ましくは 0.5~3 時間行われる。

次いで、トルエン等の水との共沸溶媒と、水等を留去した後、通常 150~250 deg C、好ましくは 190~210 deg C で、通常 0.5~10 時間、好ましくは 1~6 時間重合反応を行う。

これらの反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、又反応圧力については特に制限がなく、減圧、大気圧、加圧のいずれでもよいが、通常大気圧下で行われる。

分子量の調節は、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール等の分子量調節剤を使用したり、ジハロゲン化合物と二価フェノールのモル比、反応時間、反応温度を制御して行われる。

上記の反応及び重合反応は、前記一般式[1]における Y が $\text{-CH}_2\text{-}$ の場合、すなわちジハロゲン化合物としてメチレンハライドを用いる場合は、二価フェノールとメチレンジハライドと溶媒とを同時に混合して加熱重合させる方法で行ってもよい。

また、アルカリ金属化合物と二価フェノールとを予め溶媒に混合加熱し、アルカリ塩を生成させた後、メチレンジハライドを添加して反応させる方法で行ってもよい。

また、ポリカーボネート系重合体の場合は二価フェノールとホスゲン等のカーボネート形成化合物を用いて、公知のポリカーボネートの合成反応により得ることができる。

生成した重合体は、貧溶媒に再沈後、濾過し、洗浄等の後処理をし、乾燥して回収することが好ましい。

更に、得られた重合体を用いて、キャスト法、スプレー法、はけ塗り法、コーティング法(溶液法)、押出法(プレス法)、圧延法(溶融法)等によりフィルムに成形するか、射出成形法、押出成形法等により成形体に成形するか又は湿式紡

When mole ratio becomes this out of range , there are times when molecular weight raising becomes difficult.

In addition, mole ratio of alkali metal compound for bivalent phenol makes preferably 1.0~2.5.

When alkali metal compound is excess , there are times when polymer decomposition or other side reaction happens.

Furthermore as for concentration for solvent of reaction product it is desirable to make 0.1 - 2.0 mole/liter .

reaction temperature is done, in range of usually 150 - 250 deg C, preferably 190~210 deg C, usually 0.1 -24 hours, preferably 0.5~3 hours .

Next, after removing azeotropic boiling solvent and water etc of toluene or other water, with usually 150 - 250 deg C, preferably 190~210 deg C, usually 0.5 - 10 hours , preferably 1~6 hours polymerization reaction are done.

As for these reactions it is desirable, to do under nitrogen or argon or other inert gas atmosphere , in addition concerning reaction pressure especially restriction is not, chairof vacuum , atmospheric pressure , pressurization * with is good, but it is usually done under atmospheric pressure .

As for adjustment of molecular weight , using for example phenol , p- t- butylphenol , p- phenyl phenol or other molecular weight regulator , controlling the mole ratio , reaction time , reaction temperature of dihalide compound and bivalent phenol it is done.

As for above-mentioned reaction and polymerization reaction , when Y in theaforementioned General Formula [1] $\text{-CH}_2\text{-}$ is, namely when methylene halide is used as dihalide compound , mixing bivalent phenol and methylene dihalide and solvent simultaneously, it is possible to do with method which thermal polymerization is done.

In addition, alkali metal compound and bivalent phenol beforehand to solvent it mixesheats, after forming, adding methylene dihalide , it is possible to do alkali salt with method which reacts.

In addition, in case of polycarbonate-based polymer it can acquire making use of the bivalent phenol and phosgene or other carbonate formation compound , with synthetic reaction of polycarbonate of public knowledge .

After reprecipitation , it filters polymer which it forms, in poor solvent ,does washing or other post-treatment , dries and it is desirable to recover.

Furthermore, forming in film making use of polymer which isacquired, casting method , spray method , brush painting method , coating method (solution method) , extrusion (press method) , with rolling method (melt method) , or etcforming in molded article with injection molding method , extrusion

糸法、乾式紡糸法、湿式乾式紡糸法、溶融紡糸法等により繊維等に成形して用いることが好ましい。

このようにして得られた成形体は、紫外線照射により蛍光を発し、耐熱性に優れ、従来の低分子蛍光体ブレンド組成物に対してブリードが無い蛍光体である。

[実施例]

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

トルエンを満たしたディーンスタルクトラップ、攪拌装置及びアルゴンガス吹き込み管を備えた反応器に 2-メチル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 10.0g(30 ミリモル)と 2,6-ジクロロベンゾニトリル 5.24g(30 ミリモル)、炭酸ナトリウム 6.72g(63 ミリモル)及び N-メチルピロリドン 50ml を投入し、これらを室温においてアルゴンガスを流通させながら溶解させた。

次いで、反応器をオイルバスに入れて 195 deg C まで 50 分かけて昇温して反応させた後で、少量のトルエンを加えて 1 時間還流させ、トルエンと反応水を除去したのち、200 deg C において 3 時間重合反応させた。

重合反応終了後、生成物を室温まで冷却して N-メチルピロリドンで希釈した溶液を大量のメタノールに再沈した。

沈澱物を濾別後、シュウ酸水溶液で洗浄し、さらに熱水で中性になるまで洗浄した。

得られた重合体の粉末の量は 12.5g で、塩化メチレンを溶媒とする濃度 0.2g/dl の溶液の還元粘度は 0.75dl/g であった。

赤外吸収スペクトル(IR)は 2250cm⁻¹(ニトリル)、1690cm⁻¹(アミド)、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹(ベンゼン環)、1240cm⁻¹(エーテル)に吸収が見られた。

プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR) δ ppm(テトラメチルシラン(TMS)基準)は、2.9(s,3H)、6.5~7.9(m,15H)であった。

これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。

molding method, or etc forming in fiber etc with wet spinning method, dry spinning method, wet type dry spinning method, melt spinning method etc it is desirable to use.

It is a phosphor where molded article which it acquires this way gives out fluorescence with ultraviolet light illumination, is superior in heat resistance, is not the bleed vis-a-vis conventional low molecular weight phosphor blend composition.

[Working Example]

Below, this invention is explained in detail on basis of Working Example, but this invention is not something which is limited in this.

Working Example 1

toluene was filled up, [diinsutarukutorappu], 2-methyl-3,3-bis(p-hydroxyphenyl) [futaruimijin] 10.0 g (30 millimole) with 2 and 6-dichloro benzonitrile 5.24g (30 millimole), it threw sodium carbonate 6.72g (63 millimole) and N-methyl pyrrolidone 50ml in reactor which has stirring apparatus and argon gas feed tube, while circulating, it melted argon gas these in room temperature.

Next, inserting reactor in oil bath, 50 minutes spending to 195 deg C, temperature rise doing, after reacting, 1 hour reflux doing including the toluene of trace, after removing toluene and reaction water, 3 hours polymerization reaction it did in 200 deg C.

After polymerization reaction ending, cooling product to room temperature, reprecipitation it did solution which it dilutes with N-methyl pyrrolidone in methanol of large scale.

Until after filtering, you wash precipitate with oxalic acid aqueous solution, furthermore with hot water become neutral you washed.

As for quantity of powder of polymer which it acquires with 12.5 g, as for reduced viscosity of solution of concentration 0.2g/dl which designates methylene chloride as solvent they were 0.75 dl/g.

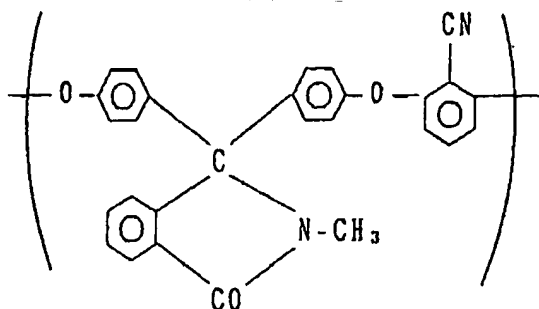
infrared absorption spectrum (IR) 2250 cm⁻¹ (nitrile), 1690 cm⁻¹ (amide), 1600 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹ (benzene ring), absorption was seen in 1240 cm⁻¹ (ether).

proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr); de ppm (tetramethylsilane (TMS) standard), 2.9 (s, 3H), was 6.5 - 7.9 (m, 15H).

From these things, consisting of following repeat unit was ascertained.

また、この重合体のガラス転移点(Tg)を示差走査熱量測定法で測定したところ 275 deg C であり、昇温速度 20 deg C/min での空気中での 5% 重量減少温度(Td)は 489 deg C であった。

このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 2

実施例 1 で 2-メチル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 10g を 2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 11.8g に代えた他は実施例 1 と同様にして重合体 14.4g を得た。

この重合体の還元粘度、Tg、Td はそれぞれ 0.83dl/g、272 deg C、532 deg C であった。

赤外吸収スペクトル(IR)は 2250cm⁻¹(ニトリル)、1700cm⁻¹(アミド)、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹(ベンゼン環)、1240cm⁻¹(エーテル)に吸収が見られた。

プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR) δ ppm(テトラメチルシラン(TMS)基準)は、6.4~8.1(m, 20H)であった。

これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。

このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

In addition, when glass transition temperature (Tg) of this polymer was measured with the differential scanning calorimetry with 275 deg C, 5% weight reduction temperature (Td) in air with heating rate 20 deg C/min was 489 deg C.

From methylene chloride solution of this polymer when ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to film which cast is done, fluorescence of the blue was given out.

Working Example 2

2-methyl-3,3-bis(p-hydroxyphenyl) [futarimijin] besides 10 g 2-phenyl-3,3-bis(p-hydroxyphenyl) [futarimijin] are replaced to 11.8 g polymer 14.4g was acquired with Working Example 1 with as similar to the Working Example 1.

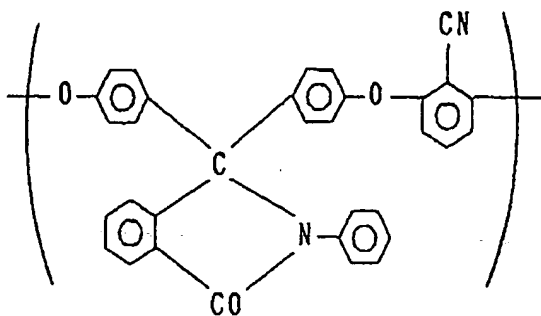
reduced viscosity, Tg, Td of this polymer was 0.83 dl/g, 272 deg C, 532 deg C respectively.

infrared absorption spectrum (IR) 2250 cm⁻¹ (nitrile), 1700 cm⁻¹ (amide), 1600 cm⁻¹, 1500cm⁻¹ (benzene ring), absorption was seen in 1240 cm⁻¹ (ether).

proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr); de ppm (tetramethylsilane (TMS) standard) was 6.4 - 8.1 (m, 20H).

From these things, consisting of following repeat unit was ascertained.

From methylene chloride solution of this polymer when ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to film which cast is done, fluorescence of the blue was given out.



実施例 3

実施例 1 で 2-メチル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 10g を 2-シクロヘキシル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 12.0g に代えた他は実施例 1 と同様にして重合体 14.6g を得た。

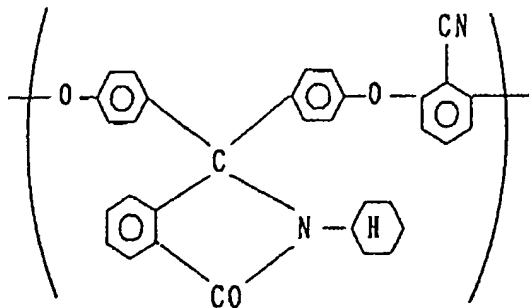
この重合体の還元粘度、Tg、Td はそれぞれ 0.88dl/g、295 deg C、495 deg C であった。

赤外吸収スペクトル(IR)は 2850~3050cm⁻¹(メチレン)、2250cm⁻¹(ニトリル)、1690cm⁻¹(アミド)、1590cm⁻¹、1500cm⁻¹(ベンゼン環)、1240cm⁻¹(エーテル)に吸収が見られた。

プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR) δ ppm(テトラメチルシラン(TMS)基準)は、6.5~7.9(m,15H)、1.1~3.1(m,11H)であった。

これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。

このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 4

実施例 2 で 2,6-ジクロロベンゾニトリル 5.24g に代えて 2,6-ジクロロピリジン 4.51g を用いた他は実施例 2 と同様にして重合体 11.3g を得た。

Working Example 3

2-methyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] besides 10 g 2 -cyclohexyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] are replaced to 12.0 g polymer 14.6g was acquired with Working Example 1 with as similar to the Working Example 1.

reduced viscosity , Tg, Td of this polymer was 0.88 dl/g , 295 deg C, 495 deg C respectively.

infrared absorption spectrum (IR) 2850 - 3050 cm⁻¹ (methylene) , 2250 cm⁻¹ (nitrile) , 1690 cm⁻¹ (amide) , 1590 cm⁻¹ , 1500cm⁻¹ (benzene ring) , absorption was seen in 1240 cm⁻¹ (ether) .

proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr);de ppm (tetramethylsilane (TMS) standard) , 6.5 - 7.9 (m, 15H) , was 1.1 - 3.1 (m, 11H) .

From these things, consisting of following repeat unit was ascertained.

From methylene chloride solution of this polymer when ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to film which cast is done, fluorescence of the blue was given out.

Working Example 4

With Working Example 2 replacing in 2 and 6 -dichloro benzonitrile 5.24g, besides it uses 2 and 6-dichloro pyridine 4.51g it acquired polymer 11.3g with as similar to Working

実施例 2 と同様にして重合体 11.3g を得た。

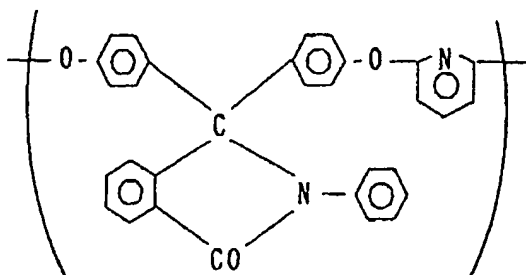
この重合体の還元粘度、T_g、T_d はそれぞれ 0.20dl/g、220.2 deg C、490.6 deg C であった。

赤外吸収スペクトル(IR)は 1700cm⁻¹(アミド)、1600cm⁻¹、1505cm⁻¹(ベンゼン環)、1425cm⁻¹(ピリジン環)、1220cm⁻¹(エーテル)に吸収が見られた。

CHN の元素分析値は、C:78.5%、H:5.3%、N:6.1%(計算値;C:79.4%、H:4.3%、N:6.0%)であった。

これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。

このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 5

実施例 2 で 2,6-ジクロロベンズナイトリル 5.24g に代えて 4,4'-ジフルオロベンゾフェノン 6.65g を用いた他は実施例 2 と同様にして重合体 16.5g を得た。

この重合体の還元粘度、T_g、T_d はそれぞれ 0.83dl/g、236 deg C、506 deg C であった。

赤外吸収スペクトル(IR)は 1710cm⁻¹(カルボニル)、1660cm⁻¹(アミド)、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹(ベンゼン環)、1240cm⁻¹(エーテル)に吸収が見られた。

プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR) δ ppm(テトラメチルシラン(TMS)基準は、6.9~8.1(m,25H)であった。これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。このポリマーを 370 deg C で溶融プレス成形したフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。)

Example 2 .

reduced viscosity , T_g, T_d of this polymer was 0.20 dl/g , 220.2 deg C, 490.6 deg C respectively.

infrared absorption spectrum (IR) 1700 cm⁻¹ (amide), 1600 cm⁻¹ , 1505cm⁻¹ (benzene ring), 1425 cm⁻¹ (pyridine ring), absorption was seen in 1220 cm⁻¹ (ether).

elemental analysis values of CHN was C:78.5%, H:5.3%, N:6.1% (calculated value ;C:79.4%, H:4.3%, N:6.0%).

From these things, consisting of following repeat unit was ascertained.

From methylene chloride solution of this polymer when ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to film which cast is done, fluorescence of the blue was given out.

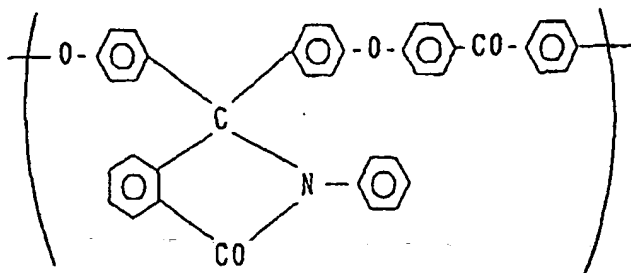
Working Example 5

With Working Example 2 replacing in 2 and 6 -dichloro benzonitrile 5.24g, besides it uses 4 and 4'-difluoro benzophenone 6.65g it acquired polymer 16.5g with as similar to Working Example 2 .

reduced viscosity , T_g, T_d of this polymer was 0.83 dl/g , 236 deg C, 506 deg C respectively.

infrared absorption spectrum (IR) 1710 cm⁻¹ (carbonyl), 1660 cm⁻¹ (amide), 1600 cm⁻¹ , 1500cm⁻¹ (benzene ring), absorption was seen in 1240 cm⁻¹ (ether).

proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr); δ ppm (tetramethylsilane (TMS) standard was 6.9 - 8.1 (m, 25H). From these things, consisting of following repeat unit was ascertained. this polymer with 370 deg C melt press when ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to film which formed, fluorescence of blue was given out.)



実施例 6

実施例 1 で 2,6-ジクロロベンゾニトリル 5.24g に代えて 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 8.75g を用いた他は実施例 1 と同様にして重合体 15.5g を得た。

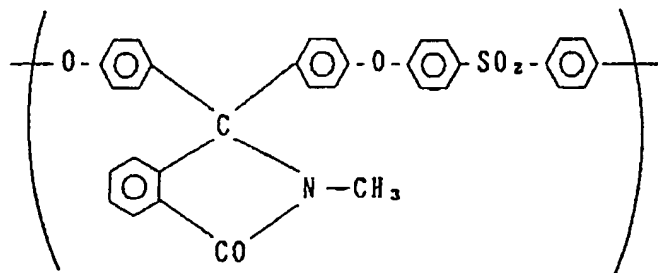
この重合体の還元粘度、T_g、T_d はそれぞれ 0.70dl/g、279 deg C、489 deg C であった。

赤外吸収スペクトル(IR)は 1695cm⁻¹(アミド)、1590cm⁻¹、1500cm⁻¹(ベンゼン環)、1320cm⁻¹、1160cm⁻¹(スルホン)、1240cm⁻¹(エーテル)に吸収が見られた。

プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR) δ ppm(テトラメチルシラン(TMS)基準)は、2.9(s,3H)、6.9-8(m,20H)であった。

これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。

このポリマーの粉末に、320-400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 7

実施例 2 で 2,6-ジクロロベンゾニトリル 5.24g に代えて 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 8.75g を用いた他は実施例 1 と同様にして重合体 17.6g を得た。

この重合体の還元粘度、T_g、T_d はそれぞれ

Working Example 6

With Working Example 1 replacing in 2 and 6 -dichloro benzonitrile 5.24g, besides it uses 4 and 4'-dichloro diphenylsulfone 8.75g it acquired polymer 15.5g with as similar to Working Example 1.

reduced viscosity, T_g, T_d of this polymer was 0.70 dl/g, 279 deg C, 489 deg C respectively.

infrared absorption [supetoru] (IR) 1695 cm⁻¹ (amide), 1590 cm⁻¹, 1500cm⁻¹ (benzene ring), 1320 cm⁻¹, 1160cm⁻¹ (sulfone), absorption was seen in 1240 cm⁻¹ (ether).

proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr); de ppm (tetramethylsilane (TMS) standard), 2.9 (s, 3H), was 6.9 - 8 (m, 20H).

From these things, consisting of following repeat unit was ascertained.

When ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to powder of the this polymer, fluorescence of blue was given out.

Working Example 7

With Working Example 2 replacing in 2 and 6 -dichloro benzonitrile 5.24g, besides it uses 4 and 4'-dichloro diphenylsulfone 8.75g it acquired polymer 17.6g with as similar to Working Example 1.

reduced viscosity, T_g, T_d of this polymer was 0.55 dl/g, 272

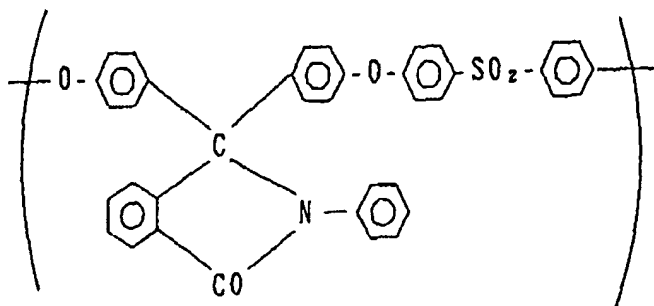
0.55dl/g, 272 deg C, 501 deg C であった。

赤外吸収スペクトル(IR)は 1700cm⁻¹(アミド)、1590cm⁻¹、1500cm⁻¹(ベンゼン環)、1320cm⁻¹、1160cm⁻¹(スルホン)、1240cm⁻¹(エーテル)に吸収が見られた。

プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR) δ ppm(テトラメチルシラン(TMS)基準)は、6.9~8(m,25H)であった。

これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。

このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 8

実施例 3 で 2,6-ジクロロベンゾニトリル 5.24g に代えて 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 8.75g を用いた他は実施例 3 と同様にして重合体 19.0g を得た。

この重合体の還元粘度、T_g、T_d はそれぞれ 0.80dl/g, 287 deg C, 400 deg C であった。

赤外吸収スペクトル(IR)は 2850~3050cm⁻¹(メチレン)、1695cm⁻¹(アミド)、1595cm⁻¹、1500cm⁻¹(ベンゼン環)、1320cm⁻¹、1160cm⁻¹(スルホン)、1240cm⁻¹(エーテル)に吸収が見られた。

プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR) δ ppm(テトラメチルシラン(TMS)基準)は、2.9(s,3H)、6.9~8(m,20H)であった。

これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。

このポリマーの塩化メチレン溶液からキャストしたフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

deg C, 501 deg C respectively.

infrared absorption spectrum (IR) 1700 cm⁻¹ (amide), 1590 cm⁻¹, 1500cm⁻¹ (benzene ring), 1320 cm⁻¹, 1160cm⁻¹ (sulfone), absorption was seen in 1240 cm⁻¹ (ether).

proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr); de ppm (tetramethylsilane (TMS) standard) was 6.9 - 8 (m, 25H).

From these things, consisting of following repeat unit was ascertained.

From methylene chloride solution of this polymer when ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to film which cast is done, fluorescence of the blue was given out.

Working Example 8

With Working Example 3 replacing in 2 and 6 -dichlorobenzonitrile 5.24g, besides it uses 4 and 4'-dichlorodiphenylsulfone 8.75g it acquired polymer 19.0g with as similar to Working Example 3.

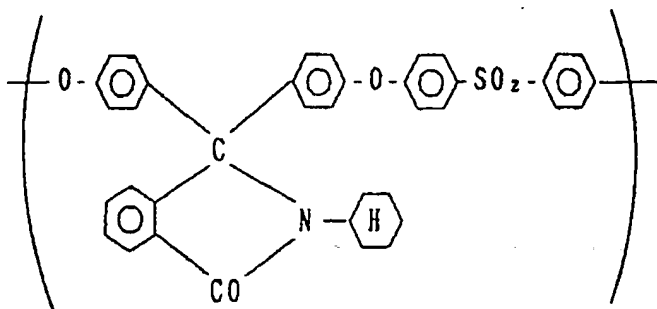
reduced viscosity , T_g, T_d of this polymer was 0.80 dl/g , 287 deg C, 400 deg C respectively.

infrared absorption spectrum (IR) 2850 - 3050 cm⁻¹ (methylene), 1695 cm⁻¹ (amide), 1595 cm⁻¹, 1500cm⁻¹ (benzene ring), 1320 cm⁻¹, 1160cm⁻¹ (sulfone), absorption was seen in 1240 cm⁻¹ (ether).

proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr); de ppm (tetramethylsilane (TMS) standard), 2.9 (s, 3H), was 6.9 - 8 (m, 20H).

From these things, consisting of following repeat unit was ascertained.

From methylene chloride solution of this polymer when ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to film which cast is done, fluorescence of the blue was given out.



実施例 9

攪拌装置、冷却器、アルゴンガス吹込管を備えた反応器に 2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 11.9g(0.03 モル)、水酸化ナトリウム 2.9g(0.073 モル)、塩化メチレン 3.9g(0.045 モル)及び 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン 50ml を入れ、攪拌下に 70 deg C で 5 時間重合させた。

反応終了後、生成物を冷却して塩化メチレン 200ml で希釈し、0.01 規定塩酸で洗浄の後、メタノール中に注入してポリホルマール樹脂を析出回収した。

更に、得られたポリホルマールをミキサーを用いて数回粉碎水洗した。

得られたポリホルマール樹脂の収量は 9.6g であり、このものの還元粘度、Tg はそれぞれ 0.82dl/g、215 deg C であった。

赤外吸収スペクトル(IR)は 1700cm⁻¹(アミド)、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹(ベンゼン環)、2900~3100cm⁻¹(メチレン)に吸収が見られた。

プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR) δ ppm(テトラメチルシラン(TMS)基準)は、5.7(s,2H)、6.9~7.9(m,12H)であった。

これらのことから、次の繰り返し単位からなることが判明した。

このポリマーを 350 deg C に加熱溶解し、直径 1mm のオリフィスより押し出し巻き取った。

この無色透明なファイバーに 320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

Working Example 9

2-phenyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] 11.9 g (0.03 mole), sodium hydroxide 2.9g (0.073 mole), methylene chloride 3.9g (0.045 mole) and youinserted 1 and 3 -dimethyl -2- imidazolidinone 50ml in reactor which has stirring apparatus , cooler , argon gas injection tube , underagitating 5 hours polymerized with 70 deg C.

After reaction termination , cooling product , it diluted with methylene chloride 200ml , filledafter washing and in methanol with 0.01 normal hydrochloric acid and it precipitated the poly formal resin recovered.

Furthermore, poly formal which is acquired several times powder fragment water wash was done making useof mixer .

As for yield of poly formal resin which it acquires with 9.6 g, as forthis reduced viscosity , Tg they were 0.82 dl/g , 215 deg C respectively.

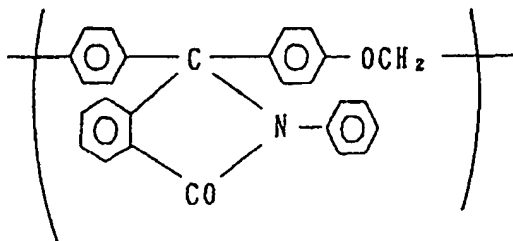
infrared absorption spectrum (IR) 1700 cm⁻¹ (amide), 1600 cm⁻¹, 1500cm⁻¹ (benzene ring), absorption was seen in 2900- 3100 cm⁻¹ (methylene).

proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr);de ppm (tetramethylsilane (TMS) standard), 5.7 (s, 2H), was 6.9 - 7.9 (m, 12H).

From these things, consisting of following repeat unit was ascertained.

heating and melting it did this polymer in 350 deg C, extrusion retracted from the orifice of diameter 1mm .

When ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to this colorless, transparent fiber , the fluorescence of blue was given out.



実施例 10

実施例 9 で 2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 11.9g に代えて 2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 4.76g と 2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン 6.90g を用いた他は実施例 9 と同様にして重合体 10.9g を得た。

この重合体の還元粘度、T_g はそれぞれ 0.89dl/g、148 deg C であった。

赤外吸収スペクトル(IR)とプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)の測定結果より、この重合体は次の構造を有することが判明した。

この重合体を 350 deg C に加熱溶融し、直径 1mm のオリフィスより押し出し巻き取った。

この無色透明なファイバーに 320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

Working Example 10

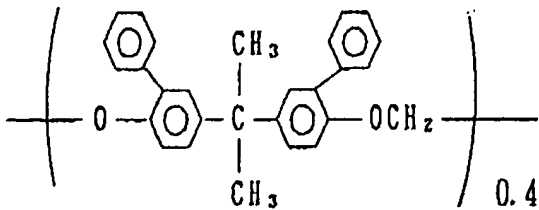
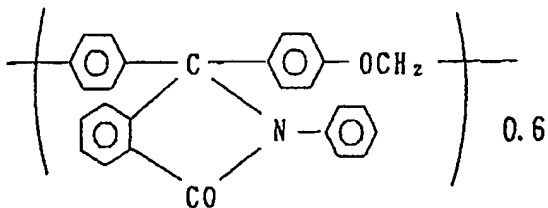
2-phenyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] replacing to 11.9 g with Working Example 9, 2-phenyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] 4.76 g and 2 and 2 -bis besides (3 -phenyl -4- hydroxyphenyl) propane 6.90g is used it acquired polymer 10.9g with as similar to Working Example 9.

reduced viscosity , T_g of this polymer was 0.89 dl/g , 148 deg C respectively.

infrared absorption spectrum (IR) with from measurement result of proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr), as for this polymer possessing following structure was ascertained.

heating and melting it did this polymer in 350 deg C, extrusion retracted from the orifice of diameter 1mm .

When ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to this colorless, transparent fiber , the fluorescence of blue was given out.



実施例 11

2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 121g を 2 規定濃度の水酸化カリウム水溶液 480ml に溶解し、塩化メチレン 250ml を加

Working Example 11

While 2-phenyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] melting 121 g in potassium hydroxide aqueous solution 480ml of 2 normal concentration , agitating extremely including

えて激しく攪拌しながらホスゲンガスを 1.l.script-l./min の割合で吹き込んだ。

pH が 10 になった時点でホスゲンガスの供給を止め、静置して、クロロホルム末端を有する重合度 2~10 のオリゴマーの塩化メチレン溶液を得た。

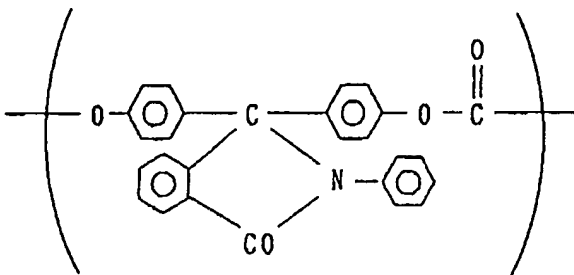
この操作を繰り返して得られたオリゴマーの塩化メチレン溶液 250ml を塩化メチレン 150ml で希釈し、これに 2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 30.0g を 2.3 規定の水酸化カリウム水溶液 150ml に溶解した水溶液と、分子量調節剤として p-tert-ブチルフェノール 0.5g、触媒としてトリエチルアミン 0.14ml を加えて、室温において激しく攪拌しながら 1 時間反応させた。

反応終了後、生成物を塩化メチレン 1.l.script-l. で希釈したのち、水 1.5l、水 0.5l、0.01 規定濃度の塩酸 0.5l、水 0.5l、水 0.5l の順に洗浄してメタノール 2l 中に注入して重合体を析出させて回収し、152g の重合体を得た。

ここで得られた重合体の還元粘度は 0.55dl/g であった。

また、赤外吸収スペクトル(IR)とプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)の測定結果より、この重合体は下記の繰り返し単位を有するポリカーボネートであることが認められた。

このポリカーボネートの塩化メチレン溶液から得た無色透明なキャストフィルムに、波長 320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 12

実施例 11 で用いた 2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 121g に代えて 2-メチル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 127g を用いた他は実施例 11 と同様にして重

methylene chloride 250ml , it blew phosgene gas at ratio of 1.l.script-l./min .

It stopped supply of phosgene gas with time point where pH had become 10, standing did, it acquired methylene chloride solution of oligomer of the degree of polymerization 2~10 which possesses chloroformate group end .

While agitating extremely including triethylamine 0.1 4ml , in room temperature diluting methylene chloride solution 250ml of oligomer which acquires this operation over again with methylene chloride 150ml , as p- t- butylphenol 0.5g, catalyst 2 -phenyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] as aqueous solution and molecular weight regulator which melt 30.0 g in potassium hydroxide aqueous solution 150ml of 2.3 rule in this 1 hour itreacted.

After reaction termination , after diluting product with methylene chloride 1.l.script-l., washing in order of hydrochloric acid 0.5l, water 0.5 l, water 0.5 l of water 1.5 l, water 0.5 l, 0.01rule concentration , filling in methanol 2l, precipitating polymer ,it recovered, acquired polymer of 152 g.

reduced viscosity of polymer which is acquired here was 0.55 dl/g .

In addition, infrared absorption spectrum (IR) with from measurement result of proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr), as for this polymer it could recognize fact that it is a polycarbonate which possesses below-mentioned repeat unit .

When ultraviolet light of wavelength 320~400nm was irradiated to colorless, transparent cast film which is acquired from methylene chloride solution of this polycarbonate , fluorescence of blue was given out.

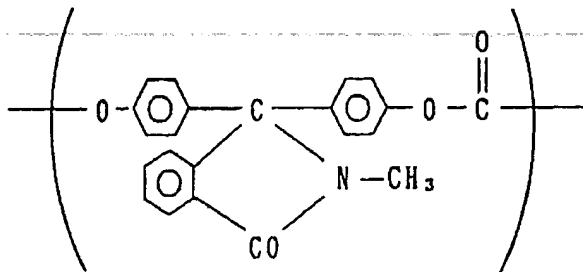
Working Example 12

2 -phenyl -3, 3- bis where it uses with Working Example 11 (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] replacing to 121 g, 2-methyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] besides 127 g are used it acquired polymer 130g with assimilar to

合体 130g を得た。

この重合体の還元粘度は 0.58dl/g であり、この重合体は次の構造を有することが判明した。

このポリカーボネートの無色透明なキャストフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



Working Example 11.

As for reduced viscosity of this polymer with 0.58 dl/g , as for this polymer possessing following structure was ascertained.

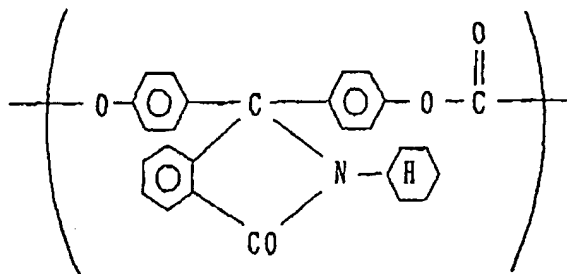
When ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to colorless, transparent cast film of the this polycarbonate , fluorescence of blue was given out.

実施例 13

実施例 11 で用いた 2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 121g に代えて 2-シクロヘキシル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 153g を用いた他は実施例 9 と同様にして重合体 154g を得た。

この重合体の還元粘度は 0.5dl/g であり、この重合体は次の構造を有することが判明した。

このポリカーボネートの無色透明なキャストフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



Working Example 13

2-phenyl -3, 3- bis where it uses with Working Example 11 (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] replacing to 121 g, 2-cyclohexyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] besides 153 g are used it acquired polymer 154g with assimilar to Working Example 9.

As for reduced viscosity of this polymer with 0.5 dl/g , as for this polymer possessing following structure was ascertained.

When ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to colorless, transparent cast film of the this polycarbonate , fluorescence of blue was given out.

実施例 14

モノマーとして 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 70.0g(0.31 モル)を 2.0 規定の水酸化カリウム水溶液 480ml に溶解し、塩化メチレン 250ml を加え、激しく攪拌しながらホスゲンガスを 1.l.script-1./min の割合で吹き込んだ。

pH が 10 になった時点でホスゲンガスの供給を止め、静置し、クロロホルム末端を有する重合度 2~10 のオリゴマーの塩化メチレン溶液を得

Working Example 14

While 2 and 2-bis melting (4 -hydroxyphenyl) propane 70.0g (0.31 mole) in potassium hydroxide aqueous solution 480ml of 2.0 rule , as monomer , agitating extremely including methylene chloride 250ml , it blew phosgene gas at ratio of 1.script-1./min .

It stopped supply of phosgene gas with time point where pH hadbecome 10, standing did, it acquired methylene chloride solution of oligomer of the degree of polymerization 2~10

た。

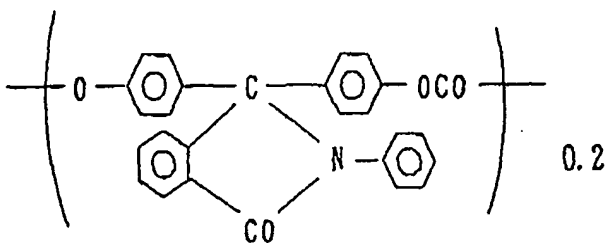
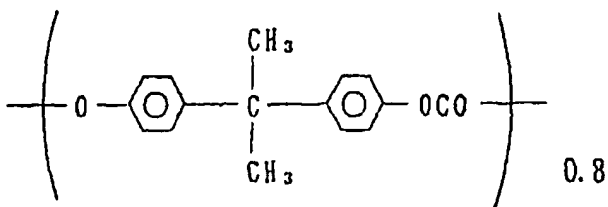
この操作を繰り返して得られたオリゴマーの塩化メチレン溶液 250ml を塩化メチレン 150ml で希釈し、新たに 2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 30.0g(76.3 ミリモル)を 2.3 規定の水酸化カルウム水溶液 150ml に溶解した水溶液、p-tert-ブチルフェノール 0.5g、トリエチルアミン 0.14ml を加え、室温で激しく攪拌し、1 時間反応させた。

反応終了後、生成物を塩化メチレン 1.script-l. で希釈し、水 1.5l、水 0.5l、0.01 規定濃度の塩酸 0.5l、水 0.5l、水 0.5l の順に洗浄してメタノール 2l 中に注入して重合体を析出させて回収し、104g の重合体を得た。

ここで得られた重合体の還元粘度は 0.62dl/g であった。

また、赤外吸収スペクトル(IR)とプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)の測定結果より、この重合体は下記の繰り返し単位を有することが認められた。

この重合体の塩化メチレン溶液からキャストした無色透明なフィルムに波長 320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 15

実施例 14 で用いた 2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 30.0g に代えて 2-メチル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 25.2g を用いた他は実施例 14 と同様にして重

which possesses chloroformate end .

It diluted methylene chloride solution 250ml of oligomer which acquires this operation overagain with methylene chloride 150ml , it agitated extremely with room temperature anew 2-phenyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] including aqueous solution , p- t- butylphenol 0.5g, triethylamine 0.1 4ml which melts 30.0 g (76.3 millimole) in the hydroxide [karuumu] aqueous solution 150ml of 2.3 rule , 1 hour reacted.

After reaction termination , diluting product with methylene chloride 1.script-l., washing in orderof hydrochloric acid 0.5l, water 0.5 l, water 0.5 l of water 1.5 l, water 0.5 l, 0.01rule concentration and filling in methanol 2l precipitating polymer , itrecovered, acquired polymer of 104 g.

reduced viscosity of polymer which is acquired here was 0.62 dl/g .

In addition, infrared absorption spectrum (IR) with from measurement result of proton nuclear magnetic resonance spectrum (¹H-nmr), as for this polymer it could recognize fact that it possesses thebelow-mentioned repeat unit .

From methylene chloride solution of this polymer when ultraviolet light of wavelength 320~400nm was irradiatedto colorless, transparent film which cast is done, fluorescence of blue was givenout.

Working Example 15

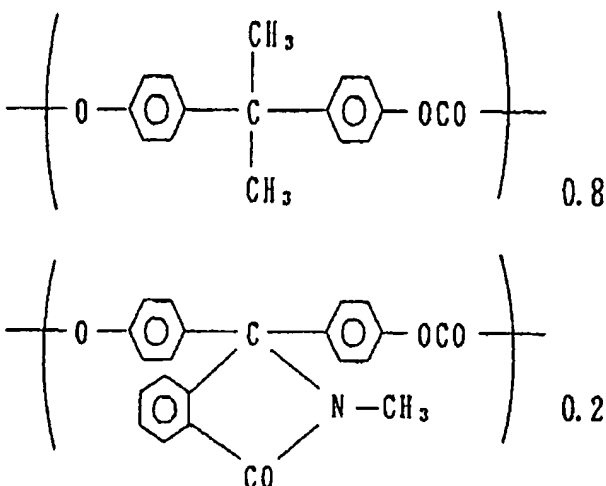
2 -phenyl -3, 3- bis where it uses with Working Example 14 (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] replacing to 30.0 g, 2-methyl -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] besides 25.2 g are used it acquired polymer 100g with assimilar to

合体 100g を得た。

この重合体の還元粘度は 0.58dl/g であった。

NMR 分析、赤外吸収スペクトル分析の結果より、この重合体は次の構造を有することが判明した。

この重合体の塩化メチレン溶液からキャストした無色透明なフィルムに 320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。



実施例 16

実施例 14 で用いた 2-フェニル-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 30.0g に代えて 2-シクロヘキサン-3,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン 30.5g を用いた他は実施例 14 と同様にして重合体 104g を得た。

この重合体の還元粘度は 0.60dl/g であった。

NMR 分析、赤外吸収スペクトル分析の結果より、この重合体は次の構造を有することが判明した。

この重合体の塩化メチレン溶液からキャストした無色透明なフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

Working Example 14.

reduced viscosity of this polymer was 0.58 dl/g .

From result of nmr , infrared absorption spectroscopy , as for this polymer possessing following structure was ascertained.

From methylene chloride solution of this polymer when ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to colorless, transparent film which cast is done, fluorescence of the blue was given out.

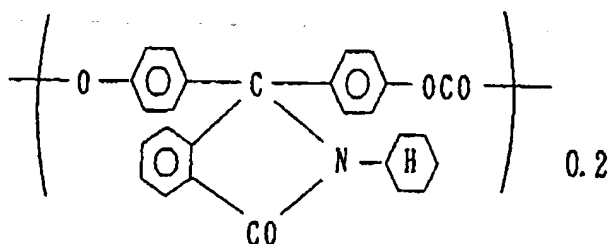
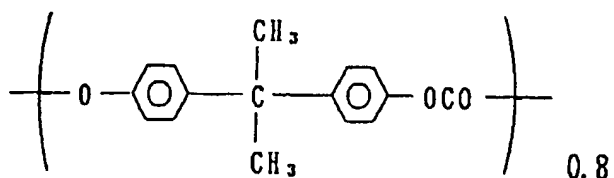
Working Example 16

2 -phenyl -3, 3- bis where it uses with Working Example 14 (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] replacing to 30.0 g, 2-cyclohexane -3, 3- bis (p- hydroxyphenyl) [futaruimijin] besides 30.5 g are used it acquired polymer 104g with assimilar to Working Example 14.

reduced viscosity of this polymer was 0.60 dl/g .

From result of nmr , infrared absorption spectroscopy , as for this polymer possessing following structure was ascertained.

From methylene chloride solution of this polymer when ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to colorless, transparent film which cast is done, fluorescence of the blue was given out.



実施例 17

実施例 14 で用いた 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 70.0g に代えて 2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン 117g を用いた他は実施例 14 と同様にして重合体 149g を得た。

この重合体の還元粘度は 0.57dl/g であった。

NMR 分析、赤外吸収スペクトル分析の結果より、この重合体は次の構造を有することが判明した。

この重合体の塩化メチレン溶液からキャストした無色透明なフィルムに、320~400nm の紫外線を照射したところ、青色の蛍光を発した。

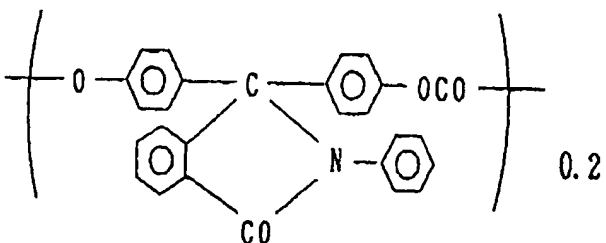
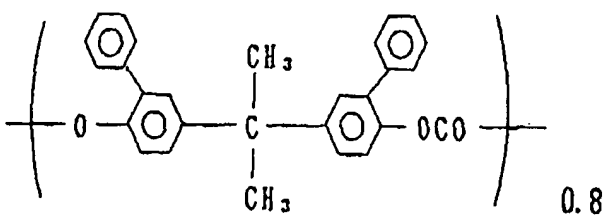
Working Example 17

2 and 2-bis where it uses with Working Example 14 replacing to (4-hydroxyphenyl) propane 70.0g, 2 and 2-bis besides (3-phenyl-4-hydroxyphenyl) propane 117g is used it acquired polymer 149g withas similar to Working Example 14.

reduced viscosity of this polymer was 0.57 dl/g .

From result of nmr , infrared absorption spectroscopy , as for this polymer possessing following structure was ascertained.

From methylene chloride solution of this polymer when ultraviolet light of 320 - 400 nm was irradiated to colorless, transparent film which cast is done, fluorescence of the blue was given out.



〔発明の効果〕

本発明により耐熱性に優れ、従来の低分子蛍光体ブレンド組成物に対してブリードが無く、紫外線照射により蛍光を発する蛍光体を得ることができる。

〔Effect of Invention 〕

It is superior in heat resistance with this invention , there is not a bleed vis-a-vis conventional low molecular weight phosphor blend composition , it can acquire phosphor which gives out the fluorescence with ultraviolet light illumination .